

JP2001315461

Publication Title:

MASTER FOR THERMAL STENCIL PRINTING

Abstract:

Abstract of JP2001315461

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a master of high quality for thermal stencil printing which has little curling properties and perforating properties with low energy and shows little deterioration of the quality consequent on a change with time. **SOLUTION:** The master for thermal stencil printing is prepared by joining a film constituted of two or more kinds of thermoplastic resins containing polyether imide and a porous substrate constituted of two or more kinds of thermoplastic resins containing the polyether imide without interposing an adhesive between substantially. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-315461

(P2001-315461A)

(43)公開日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(51)Int.Cl.⁷
B 41 N 1/24
C 08 L 79/08
101/00

識別記号
102

F I
B 41 N 1/24
C 08 L 79/08
101/00

デマコード(参考)
102 2H114
B 4J002

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-136167(P2000-136167)

(22)出願日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 山形 哲也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 細川 博文

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 100091384

弁理士 伴 優光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱孔版印刷マスター

(57)【要約】

【課題】 カール性、低エネルギーでの穿孔性、および経時変化に伴う品質の低下の少ない高品質の感熱孔版印刷マスターを提供する。

【解決手段】 ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介することなく接合されてなることを特徴とする感熱孔版印刷マスター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介することなく接合されてなることを特徴とする感熱孔版印刷マスター。

【請求項2】ポリエーテルイミドが1～50重量%含まれていることを特徴とする請求項1に記載の感熱孔版印刷マスター。

【請求項3】ガラス転移温度が75°C以上150°C以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の感熱孔版印刷マスター。

【請求項4】結晶融解エネルギーが5～65J/gであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の感熱孔版印刷マスター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、サーマルヘッド、あるいはハロゲンランプ、キセノンランプ、フラッシュランプ、レーザー光線等によって穿孔製版される感熱孔版印刷マスター（以下、単にマスターということもある。）に関し、更に詳しくは、穿孔感度に優れ、特にサーマルヘッドによる低エネルギーでの穿孔性と画像性に優れ、カール性の悪化を抑制した高品質なマスターに関するものであり、とくに、接着剤を用いず、穿孔性、画像性、カール性に優れたマスターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、マスターとして、塩化ビニリデンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムに、天然繊維、化学繊維または合成繊維あるいはこれらを混抄した薄葉紙、不織布、紗等によって構成された多孔性支持体を接着剤で貼り合わせた構造のものが知られている（例えば、特開昭51-2513号公報、特開昭57-182495号公報など）。

【0003】しかしながら、昨今では、印刷物に対して高い解像度が要求されており、例えばサーマルヘッドによる穿孔では高い解像度を得るために個々のヘッドを小さくしヘッド加熱周期を短かくして、単位面積当たりの穿孔数を増やす試みがなされている。このような場合において、短時間での適正な大きさの穿孔を得るため、また、サーマルヘッドの負荷を抑え寿命を延長するために、個々のヘッドに供給するエネルギーを低減させる必要があり、フィルムが低いエネルギーで穿孔できること、すなわち、フィルムの高感度化が望まれている。

【0004】また、経時変化に伴うフィルムの穿孔感度の悪化が印刷時の画像性、解像度を悪化させる原因となっており、経時変化の少ない感熱孔版印刷用フィルムが要求されている。

【0005】また、マスターのカール性不良が印刷機内

での搬送、排版時における着版ミス、マスター詰まり等のトラブルの主たる原因となっており、カール性が良好で搬送、排版時におけるトラブルの少ないマスターが要求されている。

【0006】また、フィルムがサーマルヘッドから与えられるエネルギーで開孔しても、開孔部分にフィルムと支持体とを接着する接着剤がある場合には、その接着剤によって印刷インキの透過性が阻害され、印刷用紙に画線を構成する点を形成できなくなり画像性が低下することがあるので、使用的する接着剤の量を出来るだけ少なくすることが要求されている。さらに、接着剤自体についても、例えばアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂の接着剤を使用する場合には、これらの接着剤は印刷インクによって、軟化、膨張、溶解しやすいため耐インク性に劣り、また硬化性の接着剤を使用する場合には、未硬化物が残存しやすいために、製版時にサーマルヘッドに融着を生じやすく、また、塩素化樹脂系の接着剤を使用する場合には、製版時にサーマルヘッドに有毒な塩素ガスを放出する等、それぞれ問題点がある。したがって、現在、マスターとして接着剤を全く用いないものが望まれている。

【0007】上記のような問題点を解決し上記のような要望を満たすために、フィルムの熱特性を規定することによって印刷特性を改善したフィルム（特開昭62-282984号公報、特開平3-39294号公報、特開平4-224925号公報等）が提案されており、また、フィルムの高感度化を目的にポリマーの組成を規定したフィルム（特開平2-158391号公報、特開平10-119453号公報等）が提案されており、さらに、特開平4-212891号公報においては熱可塑性フィルムの片面に合成繊維が散布され熱圧着されてなる繊維相が形成されていることを特徴とするマスターが提案されている。しかし、これらの方では、特に単位面積当たりの多数の穿孔が必要とされる高解像度印刷機において、穿孔感度、カール性、画像性の点において不十分であり、これらを同時に満足するものが求められていた。また、経時変化に伴うフィルム品質の低下も問題となっており、経時変化の少ない高品質なマスターが求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、かかる従来技術では実現できなかった低エネルギーでの穿孔性、カール性、画像性に優れ、印刷のバラツキが少なく、経時変化に伴う穿孔感度の低下が少ない高品質のマスターを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、マスターの機能、穿孔製版・印刷のメカニズムに着目し鋭意研究した結果、ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2

種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介すことなく接合されてなる印刷マスターは、高い穿孔性、画像性およびカール性と室温付近での長期保存安定性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】すなわち、本発明に係る感熱孔版印刷マスターは、ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介すことなく接合されてなることを特徴とするものからなる。

【0011】この感熱孔版印刷マスターにおいては、ポリエーテルイミドが1～50重量%含まれていることが好ましい。また、ガラス転移温度としては75°C以上150°C以下であることが好ましい。さらに、フィルムの結晶融解エネルギーが5～65J/gの範囲にあることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について望ましい実施の形態とともにさらに詳しく述べる。本発明のマスターは、ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介すことなく接合されている必要がある。多孔性支持体とは、印刷インキの透過が可能で、フィルムが穿孔される加熱条件では実質的に熱変形を起こさない多孔質のものであり、紙、不織布、織布、紗またはその他の多孔体である。ポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる原料を使用することにより、フィルム及び多孔性支持体の熱特性、特に熱収縮特性が良好であり、カール性に優れかつ、サーマルヘッドから与えられる熱に対して敏感な、低エネルギーでの穿孔性に優れた画像性の高い高感度のマスターを得ることができる。また、マスターの室温付近での長期保存安定性も良

好となり、室温付近での経時変化の少ない高品質なマスターを得ることができる。

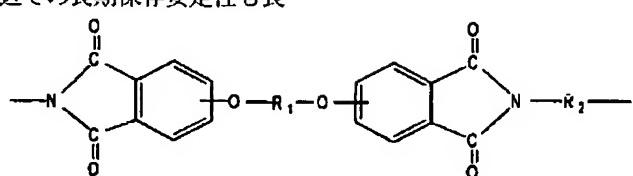
【0013】本発明のマスターに用いられる熱可塑性樹脂としてはポリエーテルイミドに加えて、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、それぞれの共重合体、およびそれらのブレンド物等が挙げられ、中でもポリエーテルイミドとポリエステル、およびその共重合体、またはブレンド物を用いてなる熱可塑性フィルムが、製膜性、強伸度特性等の観点から最も好ましい。

【0014】本発明でいうポリエーテルイミドとは、脂肪族、脂環族または芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマーであり、溶融成形性を有するポリマーであれば、特に限定されない。例えば、米国特許第4141927、特許第2622678号、特許第2606912号、特許第2606914号、特許第2596565号、特許第2596566号、特許第2598478号のポリエーテルイミド、特許第2598536号、特許第2599171号、特開平9-48852公報、特許第2565556号、特許第2564636号、特許第2564637号公報、特許第2563548号、特許第2563547号、特許第2558341号、特許第2558339号、特許第2834580号に記載のポリマーである。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ポリエーテルイミドの主鎖に環状イミド、エーテル単位以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含有されていてもよい。

【0015】具体的なポリエーテルイミドとしては、下記一般式化1で示されるポリマーを例示することができる。

【0016】

【化1】



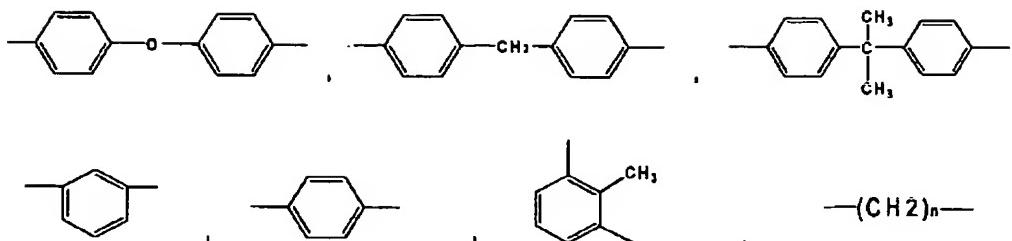
【0017】ただし、上記式中R₁は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族または脂肪族残基；R₂は6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、2～20個の炭素原子を有するアルキレン基、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、及び2～8個の炭素原子を有するアルキレン基で連鎖停止されたポリジ

オルガノシロキサン基からなる群より選択された2価の有機基である。

【0018】上記R₁、R₂としては、例えば、下記式群化2に示される芳香族残基を挙げることができる。

【0019】

【化2】

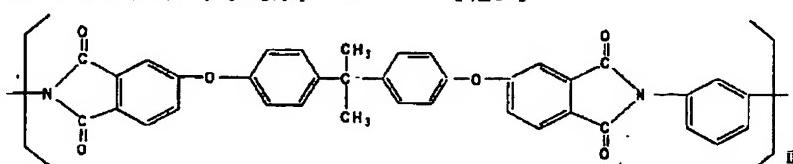


【0020】本発明では、ポリエステル(A)との相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から、下記式化3または化4で示される構造単位を有する、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミン、またはp-フ

ェニレンジアミンとの縮合物が好ましい。このポリエーテルイミドは、“ウルテム”（登録商標）の商標名で、ジーイープラスチックス社より入手可能である。

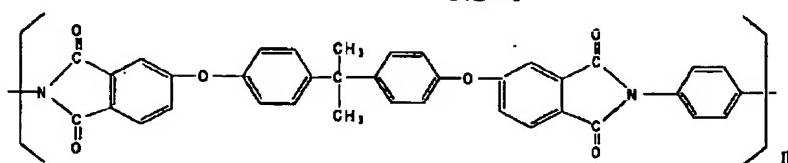
【0021】

【化3】



【0022】

【化4】



【0023】本発明では、ガラス転移温度が好ましくは350°C以下、より好ましくは250°C以下のポリエーテルイミドが好ましく、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミンまたはp-フェニレンジアミンとの縮合物が、ポリエステル(A)との相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から最も好ましい。このポリエーテルイミドは、General Electric社製で「Ultim 1000または5000シリーズ」の商標名で知られているものである。

【0024】本発明のマスターには、特に限定されないが、ポリエーテルイミドが1重量%以上50重量%以下含まれていることが好ましい。より好ましくは2重量%以上40重量%以下、さらに好ましくは3重量%以上35重量%以下、もっとも好ましくは5重量%以上30重量%以下である。なお、フィルムと多孔性支持体に含まれるポリエーテルイミドの濃度は異なっていても、同一であってもよく、特に限定されない。マスターに含まれるポリエーテルイミドが1重量%未満であるとマスター

$$\text{ポリエーテルイミドの含有量} = Y / X \times 100 [\%] \quad \dots \quad (\text{式①})$$

【0027】本発明のマスターにおけるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分を構成成分とするポリマー、またはヒドロキシカルボン酸成分を構成成分とするポリマー、またはこれらの共重合体、並びに混

の熱収縮率が悪くなり、寸法安定性、平面性が悪くなり、穿孔感度が低下することがあるので注意が必要である。また、ポリエーテルイミドが50重量%を超えると延伸性が低下し、押出されたポリマーに未溶融物が含まれやすくなるためか製膜時のフィルム破れが多発し生産性が著しく低下して本発明のマスターを得難くなることがあるので注意が必要である。

【0025】なお、マスター中のポリエーテルイミドの含有量は公知の測定により求めることが可能である。次にマスター中のポリエーテルイミド含有量を求める例を示すが、かかる例に限定されるものではない。

【0026】秤量したマスター(Xg)をヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶液に溶解させた後にアセトンで再沈させてポリエステルとポリエーテルイミドの粉末状粒子を得る。得られた粉末状粒子からポリエーテルイミド成分をクロロホルムに溶出させ、ろ過して取り出し秤量する(Yg)。式①からフィルム中に含まれるポリエーテルイミドの含有量を算出する。

合物である。

【0028】ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタ

レンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸成分や、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、エイコサンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を用いることができる。

【0029】また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2'-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を用いることができる。

【0030】また、ヒドロキシカルボン酸成分としては、例えばグリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができる。

【0031】本発明におけるポリエステルとして好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートとの共重合体、エチレンテレフタレートとエチレンナフタレートとの共重合体、ヘキサメチレンテレフタレートとシクロヘキサンジメチレンテレフタレートとの共重合体、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとのブレンド等を挙げることができる。穿孔感度と延伸性の点から特に好ましくは、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートとの共重合体、エチレンテレフタレートとエチレンナフタレートとの共重合体、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートとのブレンド等である。

【0032】本発明では、特に限定されないが、ポリエステルが50重量%以上99重量%以下含まれていることが好ましい。より好ましくは60重量%以上98重量%以下、さらに好ましくは65重量%以上97重量%以下、もっとも好ましくは70重量%以上95重量%以下である。フィルム中に含まれるポリエステルが50重量%以上99重量%以下であると含まれるポリエーテルイミドとの相溶性が良好となり、室温付近での長期保存安定性が高くなるので好ましい。

【0033】本発明に用いられるポリエステルの固有粘度は、ポリエーテルイミドとの溶融混練性、製膜性、溶融押出時の耐分解性等の観点から、好ましくは0.5以

上1.4d1/g以下、より好ましくは0.55以上1.2d1/g以下、最も好ましくは0.6以上1.0d1/g以下である。

【0034】本発明におけるポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなるフィルムとポリエーテルイミドを含む2種以上の熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体とが実質的に接着剤を介すことなく接合されると、両者を接着剤を用いずに直接貼り合わせることをいう。接着剤を介すことなく接合するには、通常、フィルムと多孔性支持体とを加熱しつつ両者を直接貼り合わせる、熱接着により行なわれる。熱接着の方法は、一旦フィルムを製膜した後に、該フィルムと多孔性支持体とを熱接着する方法であっても、フィルムの製膜工程中任意の段階において熱接着する方法であっても、いずれの方法であってもよいが、好ましくは後者の方法であり、特に好ましい方法は、フィルムを延伸する場合において、この延伸工程の前の段階でフィルムと多孔性支持体とを熱接着し、その後の延伸工程において、さらにこの熱接着されたフィルムと多孔性支持体とを共延伸する方法である。製膜段階で熱接着した方が、製造工程が簡略化されるためコスト的に有利であり、特に、延伸段階前に熱接着すると延伸により接着性が向上するからである。

【0035】本発明において、上述の「共延伸する」とは、未延伸不織布をフィルムと積層することにより重ねた後に、両者を共に延伸に供することをいう。

【0036】熱接着の方法は、特に限定されないがフィルムと多孔性支持体との密着性を高めるためには、好ましくは加熱ロールによる熱圧着が用いられる。また、熱接着温度は50°Cからマスターのガラス転移温度+20°Cの範囲であるのが好ましい。

【0037】本発明のマスターのガラス転移温度は特に限定されないが、75°C以上150°C以下の温度範囲で单一であることが好ましい。より好ましくは80°C以上150°C以下の温度範囲で单一であることが好ましい。さらに好ましくは85°C以上140°C以下の温度範囲で单一であることが好ましい。マスターのガラス転移温度が75°C以上150°C以下であると室温近傍での収縮が小さくなり室温付近での長期保存安定性が高くなるので好ましい。また、カールが生じにくくなり印刷機内での搬送性、排版性が良好となるので好ましい。また、マスターのガラス転移温度が150°C以上になると、穿孔特性が低下があるので注意が必要である。

【0038】本発明でいうガラス転移温度は、示差走査熱分析における昇温時の熱流束ギャップからJIS K 7121に従って求めることができます。示差走査熱分析による方法のみで判定しにくい場合には、動的粘弾性測定あるいは顕微鏡観察などの形態学的方法を併用しても良い。また、示差走査熱分析によってガラス転移温度を判定する場合は、温度変調法や高感度法を使用すること

も有効である。該フィルムが2つ以上のガラス転移温度を有する場合はフィルム中でポリエーテルイミドと熱可塑性樹脂とが相溶しておらず、本発明の効果が得られないことがあるので注意が必要である。

【0039】本発明のマスターの結晶融解エネルギー(ΔH_u)は、特に限定されないが好ましくは5~65J/g、より好ましくは10~60J/g、特に好ましくは15~55J/gである。 ΔH_u が5~65J/gであれば、穿孔感度のばらつきが小さく画像性が高くなるので好ましい。

【0040】本発明のマスターは60°Cで50時間処理する前後での平均穿孔面積の比(処理後の平均穿孔面積/処理前の平均穿孔面積)が0.9以上であることが好ましい。より好ましくは0.92以上、さらに好ましくは0.93以上である。平均穿孔面積の比が0.9よりも小さいとマスターの画像性が著しく低下し、印字抜け等の印刷不良を起こすことがあるので注意が必要である。

【0041】本発明のマスターのフィルムの熱収縮率は要求される穿孔の方法によって決定され、特に限定されないが65°C、60分間処理した時のフィルムの長手方向の熱収縮率が5%以下であることが好ましい。より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下である。65°C、60分間処理した時のフィルムの長手方向の熱収縮率が5%以下であると、このフィルムを用いて作成したマスターのカール性が良好となり、印刷機内で搬送性、排版性が良好となり好ましい。また経時変化を起こしにくくなり室温付近での長期保存性が高まるので好ましい。

【0042】本発明のマスターのフィルムの熱収縮率は要求される穿孔の方法によって決定され、特に限定されないが100°C、10分間処理した時のフィルムの長手方向の熱収縮率が10%以上であることが好ましい。より好ましくは12%以上、さらに好ましくは15%以上である。100°C、30分間処理した時のフィルムの長手方向の熱収縮率が8%以上であると細孔の径が大きくかつ均一となり穿孔性が高まるので好ましい。

【0043】本発明のマスターのフィルムの結晶融解エネルギー(ΔH_u)は、特に限定されないが好ましくは5~65J/g、より好ましくは10~60J/g、特に好ましくは15~55J/gである。 ΔH_u が5~65J/gであれば、フィルムの穿孔感度のばらつきが小さく画像性が高くなるので好ましい。

【0044】本発明のマスターのフィルム厚さは、特に限定されないが穿孔性と製膜安定性の点から好ましくは0.2~8μm、より好ましくは0.23~7μm、さらに好ましくは0.25~5μmである。

【0045】本発明のマスターのフィルムは、特に限定されないが、穿孔感度を高め、画像性を向上する点から、フィルムを常温から融点あるいは分解点まで昇温し

ながら幅方向および長手方向の熱収縮応力を測定した時の、熱収縮応力のピーク値が100g/mm²以上であることが好ましい。より好ましくは130g/mm²以上である。

【0046】本発明の感熱孔版印刷用フィルムの融解温度は、特に限定されないが、穿孔感度を高める点から130~320°Cが好ましい。さらに好ましくは、140~310°C、より好ましくは150~300°Cである。

【0047】本発明のマスターのフィルム中には、フィルム巻き上げ工程、マスター作成時のコーティング、張り合わせ工程および印刷時の作業性を向上させるため、あるいは熱穿孔時のサーマルヘッドとフィルムとの融着を防止するため、表面を粗面化してフィルムに適度な滑り性を付与することが好ましく、本発明の効果を阻害しない範囲であれば無機粒子や有機粒子、その他の各種添加剤、例えば可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤などを添加してもかまわない。

【0048】無機粒子の具体例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどの酸化物、カオリン、タルク、モンモリロナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第3カルシウム、リン酸第2カルシウム、リン酸第1カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらは目的に応じて2種以上用いてもかまわない。有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系およびアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系およびメタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコーン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものではなく、粒子を構成する部分のうち少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の有機高分子微粒子であれば如何なる粒子でも良い。また有機粒子は、易滑性、フィルム表面の突起形成の均一性から粒子形状が球形状で均一な粒度分布のものが好ましい。

【0049】これらの粒子の粒径、配合量、形状などは用途、目的に応じて選ぶことが可能であるが、通常は、平均粒子径としては0.01μm以上3μm以下の範囲、配合量としては、0.01~6重量%の範囲が好ましい。

【0050】本発明のマスターのフィルムは、未延伸、未配向フィルムでもよいが、公知の方法により一軸あるいは二軸延伸、熱固定した配向フィルムとすることによって強度、製膜安定性などの効果がより顕著に発揮される。特に、厚み均一性の点でステンター逐次二軸延伸法により製膜されたものが好ましい。

【0051】本発明のマスターの多孔性支持体は、機械強度、耐熱性の点から延伸した熱可塑性繊維からなることが好ましい。

【0052】本発明のマスターの多孔性支持体の結晶融解エネルギー (ΔH_u) は、製版後の排版性や耐久性の面から、好ましくは $20\sim65\text{ J/g}$ 、より好ましくは $30\sim65\text{ J/g}$ である。また、多孔性支持体の結晶化度は、穿孔における製版後の排版性の点から、好ましくは 20% 以上であり、より好ましくは 30% 以上である。

【0053】本発明のマスターの多孔性支持体は、全て同一繊維径であってもよいし、異なる繊維径の繊維が混織されたものであってもよい。また、多孔性支持体は単層構造に限らず、平均繊維径の異なるものを段階的に積層した多層構造としてもよい。

【0054】本発明のマスターの多孔性支持体の目付量は、印刷性の点から $1\sim20\text{ g/m}^2$ が好ましい。より好ましくは $2\sim16\text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $2\sim14\text{ g/m}^2$ である。目付量が 20 g/m^2 以下であれば、インキの透過性が良好となり、印刷速度を早くしても印刷画像がかずれたりすることがない。また、目付量が 1 g/m^2 以上であれば、インキの保持性が良好であり、鮮明な画像が得られる優れたマスターとすることができる。

【0055】また、多孔性支持体を構成する繊維の平均直径は、 $0.5\sim20\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1\sim15\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\sim5\mu\text{m}$ である。平均直径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、インキ透過性の均一なマスターとすることができる。また、平均直径が $0.5\mu\text{m}$ 以上であれば支持体として十分な強度が得られるので搬送性が良好となる。

【0056】本発明のマスターの製造法を、以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0057】本発明において、マスターのフィルムの製造は、次の方法で製造することができる。本発明において感熱孔版印刷用フィルムは、例えば、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合体とポリエーテルイミドを混合し、十分に乾燥させた後、押出し機に供給して $150\sim350^\circ\text{C}$ の押出機内で溶融し T ダイ押し出し法によりキャストドラム上に押し出すことによって未延伸フィルムを得る。この時の樹脂の乾燥条件は、樹脂中の水分および低分子量物の除去を目的に樹脂の $T_g - 30^\circ\text{C}$ 以上融点以下の乾燥温度で 10 Torr 以下に減圧し 3 時間以上行うことが好ましく、 5 Torr 以下に減圧し 5 時間以上行うことがより好ましい。また押出し条件は、未延伸フィルムの成形に影響を与えない範囲でより低い温度、より短い滞留時間で押出すことが樹脂の熱分解を抑制するために好ましい。

【0058】溶融したフィルムと冷却ロールとの密着性を向上させるには、通常静電印加密着法または液面塗布

密着法が好ましく採用される。この時、口金のスリット幅、ポリマーの吐出量、キャストドラムの回転数を調整することによって、未延伸フィルムを所望の厚さにすることができる。該未延伸フィルムは製膜安定性やフィルム厚み均一性の点からロールやテンターで同時あるいは逐次二軸延伸することによって、二軸延伸フィルムを製造することが出来る。また、逐次二軸延伸の場合、その延伸順序は、フィルムを長手方向、幅方向の順、あるいはこの逆としても良い。更に逐次二軸延伸においては、長手方向、幅方向の延伸をそれぞれ 2 段階以上行うことでも可能である。フィルムの延伸条件は、目的とするフィルムの熱収縮特性および配向度、強度、弾性率に応じて適宜調整し、任意の方法で行うことが出来る。フィルムの延伸温度は用いる樹脂のガラス転移温度 (T_g) -30°C 以上、樹脂の結晶化温度 $+30^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲のより低い温度で行うことが好ましい。フィルムの長手方向および幅方向の延伸倍率は、延伸温度をより低く設定することが可能な 1.2 ~ 10 倍の任意とすることができ、好ましくは 1.5 倍以上である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一でもよい。また、前記未延伸フィルムを面積倍率が 5 ~ 50 倍になるように同時に二軸延伸することも可能である。

【0059】かくして得られたフィルムを強度、経時安定性、収縮特性の向上を目的に、任意の方法で熱処理を行うことができる。熱処理温度は 30°C 以上融点以下の範囲のより低い温度が好ましく、より好ましくは 130°C 以下であり、さらに好ましくは 100°C 以下である。また熱処理時間は任意とできるが、1 秒 ~ 5 分程度である。好ましくは 1 ~ 60 秒の範囲で行う。熱処理はフィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよく、段階的に冷却を行ってもよい。

【0060】本発明のマスターのフィルムは多孔性支持体との接着性を向上させるため、コロナ放電処理、薬液処理、火炎処理、紫外線処理、プラズマ処理などの各種表面処理を施すこともできる。さらに必要に応じコーティング処理を施すこともできる。フィルムに離型層を設けることによりスティック防止性および原稿との癒着防止性を付与したり、あるいは多孔性支持体との接着性や帯電防止性を付与してもよい。

【0061】本発明のマスターにおいて、熱可塑性フィルムと熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体との接着は、特に限定されるものではないが、熱可塑性フィルムと熱可塑性繊維からなる多孔性支持体とを重ねあわせて熱圧着する方法が好ましい。

【0062】用いる多孔性支持体は熱可塑性繊維からなる未延伸不織布を二軸延伸したもののが好ましい。二軸延伸する場合の方法は、上記フィルムと同様に逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法のいずれの方法であってもよい。逐次二軸延伸法の場合、未延伸不織布を縦方向、横方向の順に延伸するのが一般的であるが、逆に延伸してもよ

い。延伸倍率は、特に限定されるものでもなく、用いるポリマの種類によって適宜決定されるが、好ましくは縦、横それぞれ2~8倍、より好ましくは3~8倍が適当である。さらにその後、二軸延伸後の多孔性支持体を熱処理してもよい。熱処理温度は、50~150°Cが好ましい。熱処理時間は、0.5秒~10分が好ましい。次いで、上記フィルムと熱圧着し接着することでマスターを作製することができる。

【0063】本発明における熱可塑性フィルムと熱可塑性樹脂からなる多孔性支持体の熱圧着の方法は、特に限定されるものではないが、加熱ロールによる熱圧着が、プロセスの容易さの点から特に好ましい。本発明において、熱圧着は熱可塑性フィルムをキャスト化した後、延伸工程の前段階で行なうのが好ましい。熱圧着温度は50°Cから熱可塑性繊維のガラス転移温度(T_g)+20°Cの間が好ましい。

【0064】次いで熱圧着した熱可塑性フィルムと熱可塑性繊維からなる未延伸不織布とを共延伸することも好ましく用いることができる。熱圧着した状態で共延伸することにより、フィルムと多孔性支持体とが一体となって延伸することができる。また、両者を一体で共延伸することにより熱可塑性繊維からなる多孔性支持体が補強体の役目をなし、熱可塑性フィルムが破れたりすることがなく極めて安定に製膜することができる。

【0065】さらに、熱処理後一旦30°C以下に冷却したフィルムを張力下あるいは無張力下で40~100°Cの温度に10秒~1週間程度置くエージング処理を行いフィルムの熱特性を調節することができる。このエージング処理は、前記熱処理と同様、製膜工程の中に組み込まれてもよいが、熱処理後一旦巻き取って得たロール状のフィルムにこのような処理を施すことがより好ましい。

【0066】本発明における共延伸の方法は、マスターの穿孔感度向上および熱可塑性繊維からなる多孔性支持体を形成する繊維の均一分散性の点で二軸延伸が好ましい。二軸延伸は、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法のいずれの方法であってもよい。逐次二軸延伸法の場合、縦方向、横方向の順に延伸するのが一般的であるが、逆に延伸してもよい。延伸温度は、延伸に用いるポリエステル繊維のガラス転移温度(T_g)と昇温結晶化温度(T_{cc})との間であるのが好ましい。延伸倍率は特に限定されるものではなく、用いる熱可塑性フィルム用ポリマーの種類やマスターに要求される穿孔感度等によって適宜決定されるが、縦横それぞれ2~5倍程度が適当である。また、二軸延伸後、縦、または横、あるいは縦横に再延伸してもかまわない。さらに本発明のマスターに、二軸延伸後熱処理を施すことも好ましい。また、処理して得られたマスターを一旦室温程度まで冷却した後、さらに40~90°Cの比較的低温で、5分から1週間程度エージングすることもできる。このようなエ

ージングを採用すると、マスターの保管時あるいは印刷機の中でのカール、シワの発生が少なく特に好ましい。

【0067】本発明のマスターは、フィルムのサーマルヘッドに接触すべき片面に穿孔時の融着を防止するため、シリコーンオイル、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、耐熱剤、酸化防止剤、有機粒子、無機粒子、顔料、分散助剤、防腐剤、消泡剤等からなる薄層を設けることが好ましい。該融着防止の薄層の厚みは好ましくは0.005~0.4μm、より好ましくは0.01~0.4μmである。

【0068】本発明のマスターにおいて、融着防止の薄層を設ける場合には、塗液は水に溶解、乳化または懸濁した塗液の状態で塗布し、その後水を乾燥等によって除去する方法が好ましい。塗布は、フィルムの延伸前あるいは延伸後いずれの段階で行ってもよい。本発明の効果をより顯著に発現させるためには、縦延伸後に横延伸するような逐次二軸延伸を行う場合は、横延伸前に、また同時二軸延伸を行う場合には、延伸前に塗布するのが特に好ましい。塗布方法は特に限定されないが、ロールコーラー、グラビアコーラー、リバースコーラー、バーコーラー等を用いて塗布するのが好ましい。また、融着防止の薄層を設ける前に、必要に応じて塗布面に空気中、その他種々の雰囲気中でコロナ放電処理等の活性化処理を施してもよい。

【0069】〔特性の測定方法〕

(1) 固有粘度(d1/g)

オルトクロロフェノール中、25°Cで測定した溶液粘度から、下式で計算した値を用いた。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^{2 \cdot C}$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度}/\text{溶媒粘度}) - 1$ であり、Cは、溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1.2)、Kはハギンス定数(0.343とする)である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は[d1/g]で示す。

【0070】(2) 热収縮率(%)

JIS C-2318に規定された方法にしたがってフィルム長手方向、幅方向の熱収縮率を測定した。サンプリング方法は、弾性率のサンプルと同様にした。試料幅10mm、試料長200mmのサンプルをギアオープンにより65°C、60分間、100°C、10分間2種類の条件下で熱処理し、試料長の変化から、下記式により熱収縮率を算出した。

$$\text{熱収縮率(%)} = [(\text{熱処理前の長さ} - \text{熱処理後の長さ}) / \text{熱処理前の長さ}] \times 100$$

【0071】(3) 融解温度、結晶化温度、融解エネルギー(ΔH_u)、ガラス転移温度(T_g)

示差走査熱量計(DSC)として、セイコー電子工業株式会社製ロボットDSC「RDSC220」を用い、データ解析装置として、同社製ディスクステーション「S

SC/5200」を用いて、アルミニウム製受皿に5mgの粗成物またはフィルムサンプルを充填する。この試料を常温から20°C/分の昇温速度で昇温して、昇温DSC曲線を得た。融解温度、昇温結晶化温度は、JIS K-7121にしたがい求めた。

結晶融解エネルギーは、まず結晶融解吸热ピークの面積を求め、同じDSC測定条件でインジウムの融解吸热ピークの面積を基準として求めた。続いて一旦溶融したサンプルを急冷した後に常温から20°C/分の昇温速度で昇温して、昇温DSC曲線を得た。ガラス転移温度を、JIS K-7121にしたがい求めた。

【0072】(4) フィルムの最大熱収縮応力

フィルムサンプルを幅4mm、測定長20mmとしてセイコーアイネンツルメンツ(株)製熱分析装置EXSTAR6100を用い、一定測定長条件で25°Cより10°C/分の昇温速度で測定した。得られた曲線から最大熱収縮応力を求めた。

【0073】(5) フィルムの厚さ

フィルムサンプルを任意に10箇所を選び断面方向に切り出し、電子顕微鏡で倍率2000倍で写真撮影を行い、フィルムの厚さを測定した。これを10枚の写真について行い、その平均値を表した。

【0074】(6) 平均纖維径

平均纖維径は、多孔性支持体の任意の10箇所を、電子顕微鏡を用いて倍率2000倍で10枚の写真撮影を行い、1枚の写真につき任意の15本の纖維の直径を測定し、これを10枚の写真について行い、合計150本の纖維径を測定して、その平均値を表したものである。

【0075】(7) 目付量

マスターからポリエステルフィルムを注意深く剥離し、多孔性支持体を20×20cmに切り取り、その重量を測定して1平方メートル当たりの重量に換算した値である。

【0076】(8) 穿孔特性

作製したマスターを理想科学工業(株)製RISOGRAPH "GR377"に供給して、サーマルヘッド式製版方式(600dpi)により、5mm角の黒ベタを格子状に製版した。この際、サーマルヘッドに投入するエネルギーを1ドット当たり17μJとした。この状態で穿孔し、走査型顕微鏡で200倍の倍率でフィルムの穿孔部分100個を観察し、フィルムの穿孔部分の面積を測定した。1ドット当たりの穿孔面積の平均値と標準偏差を求め、穿孔特性を下記の項目で評価した。感度、ばらつきとも◎、○が実用に供し得るものである。

【0077】A. 穿孔感度

◎：平均穿孔面積が450μm²以上のもの。

○：平均穿孔面積が300μm²以上450μm²未満のもの。

△：平均穿孔面積が150μm²以上300μm²未満のもの。

×：平均穿孔面積が150μm²未満のもの。

【0078】B. 穿孔のばらつき

ばらつき度=10×10g(穿孔面積の平均値/穿孔面積の標準偏差)2

◎：ばらつき度が15以上のもの

○：ばらつき度が10以上15未満のもの。

△：ばらつき度が5以上10未満のもの。

×：ばらつき度が5未満のもの。

【0079】(9) カール性評価

マスターを10cm角に切り取り、50°Cで30分間放置した後、平板上にフィルム層を上にして置いたときのカール状態を観察し、以下の基準で評価した。全くカールをせずに平面を維持しているものを「◎」、端部分で若干の浮き上がりがあるが、浮き上がり高さが1cm以下であるものを「○」、端部分での浮き上がりが1cmを超え、3cm以下であるものを「△」、端部分での浮き上がりが3cmを超えるものを「×」とした。◎、○が実用に供するものである。

【0080】(10) 長期保存安定性評価

マスターを60°Cで50時間処理後の穿孔特性、カール性を上記(8)穿孔特性、(9)カール性評価に基づいて評価した。

【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例1

(ポリエステルAの製造)テレフタル酸ジメチル80重量部、イソフタル酸ジメチル20重量部、エチレングリコール64重両部およびエステル交換反応触媒として酢酸カルシウム・1水和物0.09重量部、重合反応触媒として三酸化アンチモン0.03重量部を加え、150°Cから240°Cに2時間かけて昇温してメタノールを系外に留出させてエステル交換反応を行った。次いでリン酸トリメチル0.05重量部を加えた後、エチレングリコール中に均一に分散させた平均粒子径1.2μmのシリカ粒子を粒子として0.4重量部添加し過剰のエチレングリコールを系外に留出させた。その後、240°Cから徐々に昇温、減圧し最終的に285°C50Paで重合反応を行いポリエステルAを得た。

【0082】(未延伸不織布A、多孔性支持体Aの製造)孔径0.30mm、孔数130個、オリフィスが一列の矩形紡糸口金を用いて、ポリエチレンテレフタレート(固有粘度=0.494)とポリエーテルイミドAを9対1の比率で混合した原料を、口金温度290°C、吐出量40g/分、熱風流量0.055Nm³/分、熱風温度295°Cで、メルトブロー法にて紡出し、コンベア上に纖維を捕集温度100°Cで捕集して、目付量100g/m²の熱可塑性纖維からなる未延伸不織布Aを作製した。得られた未延伸不織布Aを構成する熱可塑性纖維の平均纖維径は、8.0μmであった。

【0083】該不織布シートを長手方向に2.5倍延伸した後、幅方向に5.0倍延伸して、温度160°Cで熱処理を行い、纖維径4.3μm、目付8.0g/m²、幅方向に平行に配列した支持体単糸の複屈折0.189の多孔性支持体Aを作製した。

【0084】(感熱孔版印刷マスターAの製造)得られたポリエステルAとGeneral Electric社製の固有粘度0.68の"Ultimate" 1010(ポリエーテルイミドA)を9対1の比率で混合し、回転形真空乾燥機を用いて150°Cで5時間真空乾燥した。乾燥したポリマーを押出し機に供給し、280°Cで溶融し、T型口金よりシート状にドラム上に押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得た。

【0085】次いで、未延伸フィルムと未延伸不織布Aを重ね、加熱ロールに供給してロール温度75°Cで熱圧着した。こうして得られた積層シートを95°Cに加熱されたシリコーンゴム製の延伸ロール(加圧ロール1.5N/cm)で長手方向に3.5倍延伸し、さらにテンタ一式延伸機に送り込み、95°Cに加熱して幅方向に3.5倍延伸後、110°Cで5秒間熱処理し、冷却した。得られた積層シートのフィルム側の面にシリコーン系離型剤をバーコーターを用いて0.05g/m²塗布し、感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターA)を得た。

【0086】実施例2

(感熱孔版印刷マスターBの製造)ポリエステルAとポリエーテルイミドAを7対3の比率で混合した原料を用いて、長手方向、幅方向の延伸温度を100°C、延伸倍率をそれぞれ3.3、3.5倍とする以外は実施例1と同様にして感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターB)を作成した。

【0087】実施例3

(ポリエステルBの製造)テレフタル酸ジメチル80重量部、イソフタル酸ジメチル20重量部、1,4-ブタンジオール56重量部、テトラブチルチタネート0.05重量部を150°Cから210°Cに4時間かけて昇温してメタノールを系外に留出させてエステル交換反応を行った。次いでテトラブチルチタネート0.005重量部を加えた後210°Cから徐々に昇温、減圧し最終的に260°C、50Paで重合反応を行いポリエステルBを得た。

【0088】(感熱孔版印刷マスターCの製造)ポリエステルAに代えてポリエステルBを用いること、ポリエステルBとポリエーテルイミドAを8対2の比率で混合した原料を用いること以外は実施例1と同様にして、感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターC)を作成した。

【0089】実施例4

(ポリエステルCの製造)テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール25重量

部、エチレングリコール53重量部 エステル交換反応触媒および重合反応触媒としてテトラブチルチタネート0.02重量部を加え、150°Cから240°Cに4時間かけて昇温してメタノールを系外に留出させてエステル交換反応を行った。次いで240°Cから徐々に昇温、減圧し最終的に280°C、50Paで重合反応を行いポリエステルCを得た。

【0090】(感熱孔版印刷マスターDの製造)ポリエステルBに代えてポリエステルCを用いること意外は実施例3と同様にして、感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターD)を作成した。

【0091】比較例1

(感熱孔版印刷マスターEの製造)ポリエステルAとポリエーテルイミドAを10対0の比率で混合した原料を使用する以外は実施例1と同様にして感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターE)を作成した。

【0092】比較例2

(感熱孔版印刷マスターFの製造)ポリエステルBとポリエーテルイミドAを10対0の比率で混合した原料を使用する以外は実施例3と同様にして感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターF)を作成した。

【0093】比較例3

(感熱孔版印刷マスターGの製造)ブレンドチップを使わず、ポリエステルAを用いて、実施例1と同様にして作成した二軸延伸フィルム(二軸延伸フィルムG)の片面に酢酸ビニル系接着剤を用いて実施例1で得た多孔性支持体Aを貼り合わせ、さらにフィルムのもう一方の面にシリコーン系離型剤をバーコーターを用いて0.05g/m²塗布し、感熱孔版印刷マスター(感熱孔版印刷マスターG)を作成した。

【0094】比較例4

(多孔性支持体Bの製造)孔径0.30mm、孔数130個、オリフィスが一列の矩形紡糸口金を用いて、ポリエチレンテレフタレート(固有粘度=0.494)のチップを、口金温度280°C、吐出量40g/分、熱風流量0.055Nm³/分、熱風温度295°Cで、メルトプロー法にて紡出し、コンベア上に纖維を捕集温度100°Cで捕集して、目付量100g/m²の熱可塑性纖維からなる未延伸不織布を作製した。得られた不織布を構成する熱可塑性纖維の平均纖維径は、8.0μmであった。

【0095】(感熱孔版印刷マスターHの製造)多孔性支持体Aの代わりに多孔性支持体Bを使用する以外は、実施例1と同様にして感熱孔版印刷マスターHを作成した。

【0096】得られた感熱孔版印刷マスターA～Hの評価結果を表1に示す。本発明の感熱孔版印刷マスターA～Dは、高い穿孔性、カール性を持ち、室温付近での長期保存安定性に優れた、高品質な感熱孔版印刷マスターであることがわかる。

【0097】

【表1】

	穿孔特性			長期保存安定性		
	穿孔感度	穿孔のばらつき	カール性	穿孔感度	穿孔のばらつき	カール性
実施例1	○	◎	◎	○	○	◎
実施例2	○	◎	◎	○	○	◎
実施例3	◎	○	○	◎	○	○
実施例4	◎	○	○	◎	○	○
比較例1	×	△	×	×	×	×
比較例2	△	△	×	△	×	×
比較例3	×	×	×	×	×	×
比較例4	○	○	×	○	△	×

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、高い穿孔性、カール

性、室温付近での長期保存安定性を有する感熱孔版印刷マスターが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 恒川 哲也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内F ターム(参考) 2H114 AB21 AB23 AB25 BA06 BA10
DA41 DA47 DA49 DA56 DA58
FA04 FA06 FA08
4J002 BB03X BB12X BD04X BD10X
CF00X CF06X CF07X CF08X
CF10X CF18X CL00X CM04W
GS00